

Doc. 1 on ss 2 from DWPI using ALL

©Derwent Information

# Washing additive contg. nonionic surfactant, per cpd. activator - and nitrogen cpd., embedded in water-soluble film-forming polymer, esp. PVA

Patent Number : EP-164703

International patents classification : C11D-001/83 C11D-003/39 C11D-017/04

## • Abstract :

EP-164703 A Washing additive comprises a mixt. of active components (A) and opt. auxiliaries, embedded in organic, flexible, film-forming, water-soluble polymers (I). (A) consists of at least 2 of: (1) one or more nonionic surfactants, opt. together with an antigelling agent; (2) at least one per-cpd. activator; (3) at least one of quat. ammonium cpd. (contg. one 10-20C alk(en)yl gp. with other alkyls (1-6C); addn. prod. of 1-6 moles ethylene oxide with 1 mole prim. 10-16C alk(en)ylamine or RNH.CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONa (R = 10-18C alk(en)yl).

This additive is easily soluble in cold water and cold washing liquors.

USE/ADVANTAGE - The additive improves removal of bleachable soil and of fat, oil and pigments from textiles. It requires no substrate which has to be sepd. from the washing after use. (0/0)

EP-164703 B Washing additive comprises a mixt. of active components (A) and opt. auxiliaries, embedded in organic, flexible, film-forming, water-soluble polymers (I). (A) consists of at least 2 of: (1) one or more nonionic surfactants, opt. together with an antigelling agent; (2) at least one per-cpd. activator; (3) at least one of quat. ammonium cpd. (contg. one 10-20C alk(en)yl gp. with other alkyls (1-6C); addn. prod. of 1-6 moles ethylene oxide with 1 mole prim. 10-16C alk(en)ylamine or RNH.CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONa (R = 10-18C alk(en)yl).

This additive is easily soluble in cold water and cold washing liquors.

USE/ADVANTAGE - The additive improves removal of bleachable soil and of fat, oil and pigments from textiles. It requires no substrate which has to be sepd. from the washing after use. (21pp Dwg.No.0/0)

## • Publication data :

Patent Family : EP-164703 A 19851218 DW1985-51 Ger 21p \*

AP: 1985EP-0107057 19850607 DSR: AT BE CH DE FR GB IT

LI LU NL SE

DE3422055 A 19851219 DW1986-01 AP: 1984DE-3422055

19840614

JP61012796 A 19860121 DW1986-09 AP: 1985JP-0129081

19850612

ES8604299 A 19860601 DW1986-31 AP: 1985ES-0544107

19850613

CA1242949 A 19881011 DW1988-45

EP-164703 B 19900117 DW1990-03 Eng DSR: DE

DE3575440 G 19900222 DW1990-09

Priority n° : 1984DE-3422055 19840614

Covered countries : 14

Publications count : 7

Cited patents : DE2744642; EP-106634; EP---226; EP--70474;

EP--79712; FR2367114; US4115292; EP-118191 A3...8614; No-

SR.Pub

Additional words : POLYVINYL ALCOHOL

## • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : CARDUCK FJ; KOSTER K; WILSBERG HM

## • Accession codes :

Accession N° : 1985-318244 [51]

Sec. Acc. n° CPI : C1985-137420

## • Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W12A D11-A02

D11-A03 D11-A09 D11-A10 D11-D03

E10-A22 E10-B02E E10-B03B E10-E04M

Derwent Classes : A97 D25 E19

## • Update codes :

Basic update code : 1985-51

Equiv. update code : 1986-01; 1986-09;

1986-31; 1988-45; 1990-03; 1990-09



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 34 22 055.0  
㉑ Anmeldetag: 14. 6. 84  
㉒ Offenlegungstag: 19. 12. 85

DE 3422055 A1

㉓ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉔ Erfinder:  
Köster, Klaus, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Carduck,  
Franz-Josef, Dr., 5657 Haan, DE; Wilsberg,  
Heinz-Manfred, 5000 Köln, DE; Puchta, Rolf, Dr., 5657  
Haan, DE

㉕ Waschzusatz

Der Waschzusatz enthält ein Gemisch aus Waschmittelbestandteilen, die in organische, flexible, filmbildende wasserlösliche Polymere eingebettet sind. Der Waschzusatz enthält wenigstens zwei Wirkstoffe, die ein nichtionisches Tensid, einen Aktivator für Perverbindungen sowie verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen sein können. Zur Vermeidung von Gelbildung enthält der Waschzusatz zweckmäßigerweise ein Antigelmittel, das vorzugsweise aus einem mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls im Gemisch mit bestimmten Fettalkoholethoxylaten, besteht. Die stickstoffhaltigen Verbindungen können quartäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen Rest, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an ein primäres Fettamin oder Salze bestimmter Aminocarbonsäuren sein. Das filmbildende Polymere, in das die Wirkstoffe eingebettet sind, ist vorzugsweise Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad zwischen 70 und 90% und einem Molekulargewicht im Bereich von 10000 bis 100000. Der Waschzusatz bewirkt bei Verwendung in Kombination mit üblichen Waschmitteln eine verstärkte Entfernung von fettigen, von pigment- und von bleichbaren Ansammlungen.

DE 3422055 A1

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Waschzusatz, umfassend ein Gemisch aus Waschmittelbe-  
standteilen und gegebenenfalls Hilfsstoffen, einge-  
5 bettet in organische, flexible, filmbildende, wasser-  
lösliche Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß das  
Gemisch wenigstens zwei der folgenden Wirkstoffe  
a) wenigstens ein nichtionisches Tensid gegebenenfalls  
zusammen mit einem Antigelmittel,  
10 b) wenigstens einen Aktivator für Perverbindungen,  
c) wenigstens eine stickstoffhaltige Verbindung aus  
der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem lang-  
kettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20  
Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1  
15 bis 4 Kohlenstoffatomen, Anlagerungsprodukte von 1  
bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fett-  
amins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenyl-  
rest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, Verbindungen  
der Formel  $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$ , in der R einen Al-  
20 kyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffato-  
men, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeu-  
tet, umfassenden Gruppe,  
enthält und der Waschzusatz in kaltem Wasser und in  
kalten Waschlaugen leicht löslich ist.
- 25 2. Waschzusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß er als nichtionisches Tensid ein Fettalkohol- oder  
insbesondere Oxoalkoholethoxylat mit 12 bis 18, vor-  
zugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10,  
30 vorzugsweise 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethy-  
lenoxid pro Mol Alkohol und gegebenenfalls ein  
Schaumdämpfungsmittel enthält.

...

3. Waschzusatz nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er als Aktivator für Perverbindungen N-Acyl- oder O-Acylverbindungen, vorzugsweise Tetraacetylethylendiamin enthält.
- 5 4. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er eine quartäre Ammoniumverbindung, deren langkettiger Alkylrest oder Alkenylrest 10 bis 20, vorzugsweise 10 bis 16 und insbesondere etwa 14 Kohlenstoffatome und im übrigen drei Methylgruppen aufweist und vorzugsweise Tetradecyltrimethylammoniumbromid ist, enthält.
- 10 5. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er als Antigelmittel einen mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält.
- 15 6. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er als Antigelmittel ein Gemisch aus einem mehrwertigen Alkohol und Kondensationsprodukten von C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettalkoholen mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol enthält.
- 20 7. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von nicht-ionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 2 liegt.

8. Waschzusatz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid  
zu mehrwertigem Alkohol zu Fettalkoholethoxylat-  
Addukt im Bereich von (7 bis 12) zu (5 bis 16) zu  
5 (0,5 bis 4) liegt.
9. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch  
gekennzeichnet, daß er zusätzlich in Wasser leicht  
lösliche Verbindungen, vorzugsweise aus der Natrium-  
10 chlorid, Natriumacetat, Magnesiumchlorid, Harnstoff  
und Zucker umfassenden Gruppe enthält.
10. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch  
gekennzeichnet, daß er zusätzlich Addukte von 15 bis  
15 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol enthält.
11. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch  
gekennzeichnet, daß er zusätzlich ein wasserlösliches  
Salz einer Alkanpolyphosphonsäure enthält.  
20
12. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch  
gekennzeichnet, daß das filmbildende Polymere Polyvi-  
nylalkohol mit einem Verseifungsgrad zwischen 70 und  
90 %, vorzugsweise zwischen 78 und 88 % ist.  
25
13. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol ein Moleku-  
largewicht von 10 000 bis 100 000, vorzugsweise von  
10 000 bis 50 000 hat.
- 30 14. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol mehrwertige  
Alkohole, vorzugsweise Glycerin und/oder Polyethylen-  
glykol enthält.

15. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol bis zu je 15 Gew.-%, bezogen auf den Polyvinylalkohol, Cellulosefasern und/oder Methylcellulose enthält.

5

16. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Waschmittelbestandteilen wenigstens ein nichtionisches Tensid in Kombination mit einem Antigelmittel, wenigstens einen Aktivator für Perverbindungen und wenigstens eine stickstoffhaltige Verbindung aus der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, Verbindungen der Formel  $R-NN-CH_2-CH_2-COONa$ , in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassenden Gruppe und ein wasserlösliches Salz einer Alkanpolyphosphonsäure enthält.

10

15

20

17. Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirk- und Hilfsstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 11, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, bei erhöhter Temperatur mit einem wasserlöslichen, filmbildenden Polymeren und den Hilfsstoffen nach den An-

30

...

35

5 sprüchen 14 und 15 in einem Verhältnis (Wirkstoff + Hilfsstoffe) zu (Polymere) von 1 : 10 bis 5 : 1, vorzugsweise von 1,5 : 1 bis 3,0 : 1 vermischt und das Gemisch zu Folien formt, die so dick sind, daß sie nach dem anschließenden Trocknen bei 60 bis 80 °C auf einen Wassergehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie, wirkstoff- und hilfsstoffhaltige Folie, gegebenenfalls unter Auswalzen, eine Dicke von 0,4 bis 1,5 mm aufweisen.

4000 Düsseldorf, den 12. Juni 1984  
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente  
Dr. Ms/Ne/sch

P a t e n t a n m e l d u n g  
D 7093

"Waschzusatz"

- Die vorliegende Erfindung betrifft einen Waschzusatz, welcher Waschflotten zur Steigerung der Waschwirkung beigefügt werden kann. Durch den Zusatz des erfindungsge-  
mäßigen Additivs wird die Entfernung von bleichbaren An-  
schmutzungen sowie von Fett-/Öl- und Pigmentschmutz aus den zu waschenden Textilien verbessert.
- 10 Beim Waschen von Textilien wird die Waschflotte im allgemeinen auf eine gegenüber Raumtemperatur erhöhte Temperatur erwärmt. Durch diese Maßnahme wird die Waschleistung der eingesetzten Waschmittel zum Teil erheblich verstärkt. Die Erwärmung der Waschflotte und der Textilien  
15 ist allerdings mit einem erhöhten Energieaufwand beim Waschen verbunden. Da außerdem manche Textilien, insbesondere Textilien aus Wolle oder synthetischen Fasern aus verschiedenen Gründen bei erhöhter Temperatur nicht gewaschen werden können, sind immer wieder Versuche gemacht  
20 worden, gute Waschergebnisse beim Waschen mit niedrigen Temperaturen zu erreichen. Bei niedrigen Waschtemperaturen ist aber die Wirkung der zur Entfernung von bleichbaren Flecken häufig verwendeten Perverbindungen zum Teil erheblich verringert oder sogar soweit abgeschwächt, daß  
25 derartige Flecken nicht mehr entfernt werden. Aus diesem

...



Grunde setzt man Waschmitteln zur Erhöhung der Bleichwirkung sogenannte Bleichaktivatoren zu, die die bleichende Wirkung der Perverbindungen verstärken und die Wirkung auch schon bei niedrigeren Waschttemperaturen einsetzen lassen. Die gleichzeitige Anwesenheit von Perverbindungen und Bleichaktivatoren in Waschmitteln verringert aber deren Lagerstabilität, insbesondere, wenn die Materialien während der Lagerung nicht vor Feuchtigkeit geschützt werden können. Versuche zur Verbesserung der Stabilität führten in der Regel zu einer beträchtlichen Verringerung der Bleichwirkung der Waschmittel. Es ist daher bereits vorgeschlagen worden, den Bleichaktivator getrennt von dem die Perverbindung enthaltenden Waschmittel zu lagern und wenigstens einen Teil des Aktivators erst unmittelbar vor Gebrauch der Waschflotte zuzusetzen. Die DE-OS 27 44 642 beschreibt zur Lösung dieses Problems ein Waschmittel-Additiv, das einen organischen Bleichaktivator in wasserfreisetzbarer Kombination mit einem nichtteilchenförmigen Substrat enthält. Außer dem Bleichaktivator und eventuellen Freisetzungshilfsmitteln kann das Waschmittel-Additiv der DE-OS 27 44 642 noch weitere Zusätze, wie z. B. Schaummodifikatoren, Chelat-bildende Mittel, Schmutzsuspendiermittel, optische Aufheller, Bakterizide, Antitrübungsmittel, Enzyme, Textilweichmacher, Duftstoffe enthalten. Durch die Trennung von Bleichaktivator und bleichender Perverbindung bis unmittelbar vor dem Gebrauch können die Probleme, die bei der gemeinsamen Lagerung von Perverbindungen und Bleichakti-

vatoren entstehen, vermieden werden. Eine weitere Verbesserung der Waschleistung von Waschmitteln auf Basis von Aniontensiden und anorganischen Persalzen ermöglicht ein Additiv, das nach der Lehre der DE-OS 28 57 153 zusätzlich zu einem Bleichaktivator weitere Waschmittelbestandteile, nämlich eine Kombination aus einem alkoxylierten nichtionischen Tensid und einem kationischen Tensid mit einem 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Rest und im übrigen kurzen Resten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen freisetzbar auf einem Substrat enthält. Ein ähnlicher Vorschlag, Waschmittelbestandteile, z. B. ein Tensid, auf einem Substrat in abgebarer Form aufzubringen, ist aus der DE-OS 28 12 663 bekannt. In dieser Patentanmeldung wird als Substrat ein Schaumstoff aus wasserunlöslichem Polyurethanschaum beschrieben, der in seinen Poren die freizusetzenden Wirkstoffe enthält. Ein porenfreies, wasserunlösliches Substrat, das als Depot für Wirkstoffe, z. B. Detergentien oder Waschmittel dient, ist Gegenstand der deutschen Offenlegungsschriften 23 47 299 und 31 03 499. Die dort beschriebenen Substrate sind wasserhaltige bzw. wasserfreie Folien aus Polyurethangel. Ein Nachteil der genannten Additive besteht darin, daß nach der Wäsche das wasserunlösliche Substrat aus den gewaschenen Textilien aussortiert werden muß. Die Wirkstoffe werden außerdem in der Regel nur unvollständig von dem Substrat abgegeben. Man hat daher vorgeschlagen, waschkraftverbessernde leichtlösliche Wirkstoff-Kombinationen in Beuteln aus wasserlöslicher Folie (deutsche Patentanmeldung Nr. P 34 15 880.3) oder in Form spontan in Wasser zerfallender Tabletten (deutsche Patentanmeldung Nr. P 34 17 820.1) einzusetzen. Aus der US-Patentschrift 4,115,292 ist ein Zusatz für Geschirrspülmittel bekannt, der eine Kombination aus einem Enzym und einem Tensid gegebenenfalls zusammen mit weiteren Geschirrspülmittel-

Bestandteilen, eingebettet in einer Folie aus einem wasserlöslichen Polymeren darstellt.

5 Ziel der vorliegenden Erfindung ist, einen Waschzusatz zur Verstärkung der Waschleistung von Textil-Waschmitteln mit einem Gehalt an waschkraftverstärkenden Wirkstoffen zur Verfügung zu stellen, der kein Substrat erfordert, das nach der Wäsche aus den gewaschenen Textilien aussortiert werden muß.

10

Der erfindungsgemäße Waschzusatz umfaßt ein Gemisch aus Waschmittelbestandteilen und gegebenenfalls Hilfsstoffen, die freisetzbar in organische, flexible, filmbildende, wasserlösliche Polymere eingebettet sind. Das Gemisch  
15 enthält wenigstens zwei der folgenden Wirkstoffe: a) wenigstens ein nichtionisches Tensid, gegebenenfalls zusammen mit einem Antigelmittel für das nichtionische Tensid, b) wenigstens einen Aktivator für Perverbindungen, c) wenigstens eine stickstoffhaltige Verbindung aus  
20 der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl-  
25 oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, Verbindungen der Formel  $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$ , in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassenden Gruppe. Der Waschzusatz ist in kaltem Wasser und in  
30 kalten Waschlaugen leicht löslich.

...

...

Als nichtionische Tenside kommen vor allem Anlagerungs-  
produkte von Ethylenoxid an Fett- oder insbesondere Oxo-  
alkohole infrage, die 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15  
Kohlenstoffatome aufweisen. Die besten Wirkungen erzielt  
5 man mit Oxoalkohol-Ethoxylaten, die 3 bis 10, vorzugswei-  
se 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro  
Mol Alkohol enthalten. Durch den Gehalt des erfindungsge-  
mäßigen Waschzusatzes an nichtionischen Tensiden wird vor  
10 allem die Entfernung von fett- oder öltartigen Verschmut-  
zungen beim Waschen gefördert. In vielen Fällen ist es  
zweckmäßig, Schaumregulatoren zuzusetzen; meistens muß  
die Schaumentwicklung gedämpft werden. Geeignete Schaum-  
dämpfungsmittel sind beispielsweise die als Schauminhibi-  
toren bekannten Silikonöle.

15 Als Aktivator für Perverbindungen sind N-Acyl- und  
O-Acylverbindungen geeignet. Besonders bewährt haben sich  
Acetylverbindungen. Beispiele hierfür sind Tetraacetyl-  
glykoluril oder Pentaacetylglucose oder insbesondere Te-  
20 traacetylethylendiamin. In Verbindung mit Perverbindungen  
der gebräuchlichen Vollwaschmittel, insbesondere mit dem  
üblicherweise verwendeten Perborat, führen die genannten  
Bleichaktivatoren zu einer verbesserten Entfernung  
bleichbarer Textilverschmutzungen.

25

...

30

Geeignete stickstoffhaltige Verbindungen sind beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20, vorzugsweise Alkylgruppen mit 10 bis 16 und insbesondere etwa 14 Kohlenstoffatomen. Im übrigen enthalten die geeigneten quartären Ammoniumverbindungen 3 gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei diesen kurzen Alkylgruppen um Methylgruppen. Eine besonders gut geeignete und daher bevorzugte quartäre Ammoniumverbindung ist Tetradecyltrimethylammoniumbromid. Die quartäre Ammoniumverbindung kann ganz oder teilweise durch das oben genannte Fettamin-Ethoxylat ersetzt werden. Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Fettamin-Ethoxylat ist das Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxid an primäres Kokosalkylamin; dieses Produkt ist daher ebenfalls bevorzugt. Anstelle oder gemeinsam mit der quartären Ammoniumverbindung und dem Fettaminderivat kann auch eine Verbindung der Formel  $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$  eingesetzt werden. Bevorzugt ist eine Verbindung, in der R ein Kokosalkylrest ist.

Falls erforderlich, kann der Waschzusatz zur Komplexierung eventuell störender Schwermetallionen geringe Mengen an Chelatbildnern enthalten. Besonders bewährt haben sich hierfür wasserlösliche Salze von Alkanpolyphosphonsäuren aus der Gruppe der Phosphonoalkanpolycarbonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere die Alkalisalze der Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Dimethylenaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,3-tricarbonsäure und insbesondere das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure.

...

Der erfindungsgemäße Waschzusatz enthält gegebenenfalls ein Antigelmittel für das nichtionische Tensid. Ein derartiges Antigelmittel muß imstande sein, das bekannte Gellieren des nichtionischen Tensids bei Kontakt mit Wasser zu verhindern. Geeignete Antigelmittel sind vorzugsweise mehrwertige Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die mit dem nichtionischen Tensid innig vermischt werden. Die antigelierende Wirkung des mehrwertigen Alkohols kann noch verstärkt werden, wenn man statt des mehrwertigen Alkohols allein ein Gemisch aus einem mehrwertigen Alkohol und Kondensationsprodukten von  $C_{10}$ - bis  $C_{20}$ -Fettalkoholen mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol einsetzt. Als Antigelmittel verwendbare mehrwertige Alkohole sind beispielsweise 1,2-Propylenglykol, Ethylenglykol oder Glycerin oder Mischungen der genannten Alkohole. Ein Beispiel für ein besonders geeignetes Fettalkoholethoxylat, das im Gemisch mit dem mehrwertigen Alkohol zur Verstärkung der Antigelierwirkung verwendet werden kann, ist Talgalkoholethoxylat mit 2 Mol Ethylenoxid; aber auch  $C_{12}$ - bis  $C_{14}$ -Fettalkoholethoxylat mit 3 Mol Ethylenoxid, das ca. 70 %  $C_{12}$ -Fettalkoholethoxylat enthält, ist als Antigelmittel geeignet. Wird ausschließlich ein mehrwertiger Alkohol als Antigelmittel eingesetzt, erhält man eine gute Antigelierwirkung, wenn das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol im Bereich von etwa 1 : 1 bis 1 : 2 liegt. Setzt man dagegen ein Gemisch aus mehrwertigem Alkohol und Fettalkoholethoxylat ein, erhält man sehr gute Ergebnisse, wenn das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol zu Fettalkoholethoxylat im Bereich von (7 bis 12) zu (5 bis 16) zu (0,5 bis 4) liegt. Die antigelierende Wirkung des Antigelmittels kann noch gesteigert werden, wenn man zu den bisher beschriebenen Antigelmitteln zusätzlich in Wasser leicht lös-

- liche Verbindungen, insbesondere Natriumchlorid, Natriumacetat, Magnesiumchlorid, Harnstoff oder auch Zucker verwendet. Durch den Zusatz an Antigelmittel wird nicht nur die problemlose Auflösung des nichtionischen Tensids, sondern auch des wasserlöslichen Polymeren, in den die Wirkstoffe eingebettet sind, gewährleistet. Das Wirkstoffgemisch kann zusätzlich als Hilfsmittel Addukte von 15 bis 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol enthalten.
- 10 Als Material, in das die Wirkstoffe erfindungsgemäß eingebettet sind, ist vorzugsweise in kaltem Wasser leichtlöslicher Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad zwischen 70 und 90 %, vorzugsweise zwischen 78 und 88 %, geeignet; besonders gute Resultate erhält man mit Polyvinylalkohol, der außer durch diesen Verseifungsgrad zusätzlich durch einen Polymerisationsgrad von 225 bis 2250, insbesondere von 500 bis 1000 charakterisiert ist. Dem entspricht ein Molekulargewicht von ca. 10 000 bis 20 100 000, insbesondere von ca. 10 000 bis 50 000. Mit einem derartigen Polyvinylalkohol ist die rasche Auflösung des erfindungsgemäßen Waschzusatzes während des Waschgangs in automatischen Waschmaschinen auch dann gewährleistet, wenn die Wäsche mit verhältnismäßig wenig 25 Waschlauge gewaschen wird. Aber auch andere wasserlösliche filmbildende Polymere als Polyvinylalkohol sind geeignet als Träger für die waschkraftsteigernde Wirkstoff-Kombination. Entscheidend für ihre Eignung ist, daß daraus hergestellte Folien sich in kaltem Wasser und in 30 kalten Waschlauge unter den Bedingungen des Waschens in automatischen Waschmaschinen innerhalb von höchstens 15 Minuten vollständig auflösen. In vielen Fällen ist ein Gemisch aus mehreren verschiedenen wasserlöslichen Polymeren besser löslich als jedes der das Gemisch bildenden 35 Polymeren für sich.
- ...

Um dem erfindungsgemäßen Waschzusatz eine gewisse Weichheit zu verleihen, ist es zweckmäßig, dem bevorzugten Polyvinylalkohol Weichmacher zuzusetzen. Als solche kommen mehrwertige Alkohole, vorzugsweise Glycerin und/oder Polyethylenglykol in Betracht. Falls die Folien nach dem Trocknen elastisch und oberflächlich rauh sein sollen, wodurch sie von den Wäschestücken leicht beim Umwälzen in der Waschmaschine mitgenommen werden, setzt man ihnen bis zu je 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polyvinylalkohol, Methylcellulose und/oder Cellulosefasern zu.

Ein besonders wirksamer und daher bevorzugter erfindungsgemäßer Waschzusatz enthält eine Kombination aus wenigstens einem nichtionischen Tensid zusammen mit einem Antigelmittel, wenigstens einem Aktivator für Perverbindungen, wenigstens einer stickstoffhaltigen Verbindung aus der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, Verbindungen der Formel  $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$ , in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassenden Gruppe und einem wasserlöslichen Salz einer Alkanpolyphosphonsäure.

Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Waschzusatzes ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirk- und Hilfsstoffe, d. h. das nichtionische Tensid, den Aktivator für die Perverbindung, die stickstoffhaltige Verbindung, das Antigelmittel, in Was-



ser leichtlösliche Natriumsalze oder Zucker, Addukte von 15 bis 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, das wasserlösliche Salz einer Alkanpolyphosphonsäure sowie gegebenenfalls Wasser bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise 5 bei 40 bis 60 °C, mit einem wasserlöslichen, filmbildenden Polymeren, dem man die eventuell zuzusetzenden Hilfsstoffe, d. h. gegebenenfalls den mehrwertigen Alkohol sowie gegebenenfalls Methylcellulose und/oder Cellulosefasern zusetzt, vermischt, wobei man ein Gewichtsverhältnis 10 von (Wirkstoffe + Hilfsstoffe) zu (Polymere) von 1 : 10 bis 5 : 1, vorzugsweise von 1,5 : 1 bis 3,0 : 1 einstellt. Dieses wasserhaltige Gemisch aller Komponenten des Waschzusatzes bildet eine hochviskose, klebrige Masse; sie wird zu Folien verformt, die so dick sind, daß 15 sie nach dem Trocknen bei 60 bis 80 °C auf einen Restwassergehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie wirkstoff- und hilfsstoffhaltige Folie, gegebenenfalls nach Auswalzen, 0,4 bis 1,5 mm dick sind. Diese Dicke gewährleistet einerseits eine ausreichende mechanische 20 Stabilität, andererseits eine genügende Auflösbarkeit bei der Anwendung des Waschzusatzes in der Waschmaschine. Die Verformung zu Folien erfolgt unter Wasserverdampfung, beispielsweise auf einem vorgeheizten Walzenstuhl. Nach Erreichen des Restwassergehaltes und 25 Abkühlen der Walzen auf ca. 35 bis 40 °C kann die elastische Folie abgezogen und gegebenenfalls auf die genannte Dicke ausgewalzt werden.

Die Folienbildung kann aber auch durch Extrusion aus 30 einer Düse mit nachfolgender Kalandrierung und Trocknung erfolgen.

...

Andere Arten erfindungsgemäßer Waschzusätze erhält man, indem man beispielsweise die Wirkstoff-Kombination auf eine Folie aus wasserlöslichen Polymeren aufträgt und die Wirkstoffe mit einer weiteren wasserlöslichen Folie so  
5 bedeckt, daß die Wirkstoff-Kombination fest zwischen den Folien verankert ist und erst beim Auflösen freigesetzt wird. Zu diesem Zweck verbindet man, d. h. zum Beispiel verklebt oder verschweißt man die beiden Folien an den Rändern oder flächig miteinander.

10

Vor der Verwendung wird die Folie in Stücke von einer Größe geschnitten oder gestanzt, die eine für die Steigerung der Waschleistung von handelsüblichen Waschmitteln bei der Wäsche ausreichende Menge an Wirkstoffen enthalten;  
15 dies sind etwa 10 bis 50 g für Haushaltswaschmaschinen. Die Wirkstoffe sind in dem erfindungsgemäßen Waschzusatz vorzugsweise in folgendem Gewichtsverhältnis enthalten:

20 2 bis 30 Gew.-Teile nichtionisches Tensid,  
2 bis 30 Gew.-Teile Aktivator für Perverbindungen,  
0,5 bis 10 Gew.-Teile stickstoffhaltige Verbindung,  
0 bis 5 Gew.-Teile Chelatbildner.

25 Hinzu kommen 2 bis 50 Gew.-Teile Antigelmittel für das nichtionische Tensid.

30

B e i s p i e l eBeispiel 1

In einem heizbaren Rührwerk wurden 90 g Wasser, 39 g Polyvinyl-  
alkohol (Molekulargewicht ca. 15 000, Verseifungsgrad 83 %) und 39 g  
5 Polyvinylalkohol (durch Copolymerisation innerlich weichgemacht; Mole-  
kulargewicht ca. 22 000, Verseifungsgrad 86 %) bei 100 °C gelöst.  
Hierzu gab man 20 g Glycerin, 4 g Polyethylenglykol (Molekulargewicht  
4 000), 4 g Methylcellulose und 4 g Cellulosefasern, Länge max. 1 mm  
(= Mischung A).

10

In einem weiteren Mischaggregat wurden 97 g Tetraacetylenethyldiamin,  
104 g C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohol + 7 Mol Ethylenoxid, 37 g Tetradecyltrimethyl-  
ammoniumbromid, 12 g einer 50-gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung  
des Hexanatriumsalzes der Ethyldiaminotetramethylenphosphonsäure,  
15 37 g 1,2-Propylenglykol, 37 g Glycerin, 11 g Oleyl-/Cetylalkohol +  
2 Mol Ethylenoxid und 6 g Polydimethylsiloxan bei 50 °C zu einer  
Paste vermischt (= Mischung B).

In einem Zick-Zack-Kneter wurden dann Mischung A und Mischung B bei  
20 40 °C 20 Minuten lang homogenisiert (= Mischung C). Mischung C wurde  
auf einen auf 70 °C erhitzten Walzenstuhl gegeben, dessen Walzen-  
spalt auf 0,7 mm eingestellt war. Nach 3-minütiger Behandlung auf  
dem Walzenstuhl betrug der Rest-Wassergehalt 6 Gew.-%. Der Walzenstuhl  
wurde auf 40 °C abgekühlt und eine 0,7 mm dicke Folie von der Walze  
25 abgezogen. Die Folie wurde in Stücke von 25 x 16 cm Größe zer-  
schnitten. Diese Stücke enthielten eine für die gewünschte Verbesse-  
rung der Waschwirkung ausreichende Menge an Wirkstoffen: Wenn die  
Folien-Stücke der Waschflotte einer automatischen Haushaltswasch-  
maschine zusätzlich zu der für eine Wäscheffüllung vorgeschriebenen  
30 Menge Waschmittel hinzugegeben wurden, erhielt man eine bessere  
Waschleistung als ohne den Zusatz des erfindungsgemäßen Waschzusatzes.

...

## Beispiel 2

In einem beheizbaren Rührgefäß wurden 515 g Polyvinylalkohol-Granulat (Molekulargewicht ca. 15 000, Verseifungsgrad 83 %) und 515 g eines innerlich weichgemachten Polyvinylalkohol-Granulates in  
5 1 195 g entionisiertem, kaltem Wasser und 375 g Glycerin suspendiert und durch Aufheizen der Mischung auf 80 °C gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 619 g C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohol + 7 Mol Ethylenoxid, 330 g 1,2-Propylenglykol, 61,7 g Oleyl-/Cetylalkohol + 2 Mol Ethylenoxid, 35,2 g Polydimethylsiloxan, 146 g einer 50-gewichts-  
10 prozentigen wäßrigen Lösung des Hexanatriumsalzes der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure sowie je 53 g Polyethylenglykol (Molekulargewicht 4 000), Methylcellulose und Cellulosefasern (Länge bis 1 mm) gegeben. Die Lösung kühlte sich dabei auf etwa 60 °C ab. In dieser warmen Masse wurden 222 g Tetradecyltrimethylammoniumbromid,  
15 575 g Tetraacetylethylendiamin, 222 g hochdisperse Fällungs-Kieselsäure, 35 g Natriumchlorid sowie 0,09 g eines blauen Farbstoffes suspendiert.

Die so hergestellte Masse hatte eine Viskosität von 9 650 mPa·s  
20 (Brookfield-Viskosimeter, 60 °C). Die Mischung wurde auf einen auf 70 °C vorgewärmten Walzenstuhl gegeben, auf dem das Wasser bis auf einen Restanteil von 7 Gew.-% ausgedampft wurde. Dabei bildete sich innerhalb von 3 Minuten eine Folie, deren Dicke über dem Walzenspalt auf 0,8 mm eingestellt wurde. Die Folie wurde nach Kühlung des Walzen-  
25 stuhles auf 40 °C abgezogen und in 24 x 15 cm große Stücke zerschnitten, die die für die gewünschte Verbesserung der Waschwirkung ausreichende Wirkstoffmenge enthielten.

Die so hergestellten Folien lösten sich innerhalb von 15 Minuten  
30 in einem Miele-Haushalts-Waschautomaten mit 30 °C-Waschprogramm rückstandslos auf. Die damit gewaschene angeschnitzte Wäsche war trotz 2/3-Solldosierung eines Einfach-Waschmittels deutlich sauberer als ohne Zusatz des erfindungsgemäßen Waschkraftverstärkers.

...

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 2 wurde eine erfindungsgemäße Wirkstoff-  
folie dadurch hergestellt, daß das Polyvinylalkohol-Granulat in  
500 ml Wasser suspendiert wurde und die Wärmezufuhr beim Lösevor-  
5 gang durch Direktdampf-Einleitung erfolgte. Durch Kondensation des  
Dampfes wurde eine 40-gewichtsprozentige wäßrige glycerinhaltige  
Polyvinylalkohol-Lösung hergestellt, die wie in Beispiel 2 mit den  
übrigen Wirk- und Hilfsstoffen vermischt wurde.

10 Beispiel 4

Eine nach der in Beispiel 2 beschriebenen Rezeptur hergestellte Wirk-  
stoffmasse wurde mit einem Handraket auf eine Metallplatte zu einem  
0,9 mm dicken Film ausgerakelt. Dieser Film wurde in einem Umluft-  
trockenschrank 60 Minuten bei 80 °C getrocknet. Es bildete sich  
15 eine Folie, die in ihren löse- und waschverstärkenden Eigenschaften  
der ausgewalzten Folie von Beispiel 2 entsprach.

Beispiel 5

Nach der in Beispiel 2 beschriebenen Rezeptur wurden 200 kg einer  
20 Wirkstoffmasse hergestellt, die 23 % Wasser enthielt. Diese wurde  
mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers (Typ Filmtruder HS, Firma  
Luwa) bei 50 mbar und 1 bar-Dampfheizung auf einen Restwassergehalt  
von 6 Gew.-% konzentriert. Die so erhaltene schnittfeste Masse  
wurde bei 70 °C über eine Breitschlitzdüse in ein Walzwerk extrudiert  
25 (Roller Head Anlage, Fa. Berstorff) und zu einer 0,9 mm dicken Folie  
verarbeitet, die die im Beispiel 2 beschriebenen anwendungstech-  
nischen Eigenschaften hat.

...

Beispiel 6

Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren wurde eine Wirkstoff-  
folie hergestellt, die statt Natriumchlorid 35 g Harnstoff enthielt.  
Die Folie hatte die gleichen elastischen und anwendungstechnischen  
5 Eigenschaften wie die im Beispiel 2 beschriebene.

...